## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

07-181689

(43) Date of publication of application: 21.07.1995

(51)Int.CI.

G03F 7/32 G03F 7/32 G03F 7/027 G03F 7/038

H01L 21/027 H01L 21/312

(21)Application number: 05-345600

(71)Applicant: DU PONT KK

(22)Date of filing:

22.12.1993

(72)Inventor: NIITSUMA AKIRA

### (54) METHOD FOR FORMING PATTERNED POLYIMIDE COATING FILM ON SUBSTRATE (57) Abstract:

PURPOSE: To form a patterned polyimide coating film on a substrate.

CONSTITUTION: A photocrosslinkable polymer compsn. obtd. by modifying a precursor of polyimide with a compd. having a photosensitive group is applied on a substrate to form a coating film, this film is imagewise exposed and developed and the film at the hardened exposed part is converted into a polyimide resin coating film by heating to form a patterned polyimide resin coating film. In this method, a solvent prepd. by adding 2-methyl-2-propanol to a good solvent or a mixed solvent consisting of the good solvent and a bad solvent is used as a developer in the developing process.

		٦

18 日本富特許完 1.2 1 公開特許公報 2 1 1 特許上額公開委員

# 特開平7-181689

48 公開日 | 平成7年 | 1995 | 7月21日

81 (a: *	識別記号	で沈整理番号	F I		技術表示實币
	£01				
5 025	514				
7 / 0.8 8	5 0 <b>4</b>				
H111 21 007					
		審査請求	未請求 請求	項の数 5 FD 全 8 頁	ノ 最終質に続く
21) 血願番号	特願平5-345	6.0.0	(71) 出願人	3 9 3 0 2 5 9 2 1	
				デュポン株式会社	
.20/ 出願日	平成5年(199	3,12月22日		東京都目黒区下目黒:丁	日8番1号
			. 470 発明者	新妻 陽	
				神奈川県横浜市港北区新	吉田町4997
				デュポン株式会社中央技行	析研究所为
			1		
			i		
			į		
			1		
			1		

〔84〕【発明の名称】基板上にパターン化されたポリイミド被膜を形成させる方法

#### (37)【要約】

【目的】 基板上にパターン化されたポリイミド被膜を 形成させる方法を提供する。

【構成】 ポリイミド前駆体を感光性基を有する化合物 で変成して得られる光架橋性重合体組成物を基板上に適 用して被膜を形成させ、像様露光し、現像し、硬化した 露光部分の被漢を加熱してポリイミド樹脂被膜に転化さ せるパターン化されたポリイミド樹脂被膜を形成させる 方法において、現像工程において現像液として良溶媒単 独、あるいは良溶媒と貧溶媒とを組み合わせた混合溶媒 にローメデルーロープロパブールを追加混合したものを 使用することを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族テトラカルず〕酸またはそのモノ もし「は、酸無水物と芳香族ごアミ」とから誘導される。 ポリーミド前駆体を減光性基を有する化台物で変統して 得られる光架橋性重合体組成物を基板上に適用して被膜 を形成させ、この物膜を像様に露光し、米露光部分を現. 惨液で溶解して除去し、残留した露光部分の被膜を加熱。 してオリイミト樹脂に転化させることにより基板上にパ クーン化されたポットミト樹脂被膜を形成させる方法に おいて、現像液として2~とデルー2~でロババールを、10、たる。モレてここような絶縁膜または層間絶縁膜をブロ 15重量を以上50重量の以下3量で含有する混合溶媒 を使用することを特徴とする上記の方法。

【請求項2】 前記現像液である混合溶媒がデープチロ ラウトンを含有することを特徴とする請求項1に記載の 基板上にパターン化されたポリイミト樹脂被膜を形成さ せる方法。

【請求項3】 前記現像液である混合溶媒が更に、カー プロパイール イソプロペノール ニューブタノール >/マタブールの何れかまたはその混合液を5重量に以上 こに記載の基板上にパター、化されたポリイミド樹脂被 膜を形成させる方法。

【請求項4】 請求項1に記載の終光性ポリイミト前駆 体を用いて基板上にバターン化されたポリイミド樹脂被 膜を形成させる方法において、リンマ液としてシャロン キサノンピイノブタノールピエーフタノールのいずれか 一方またはその混合液を含有する混合溶媒を使用するこ こを特徴とする上記の方法。

【請求項3】 前記リレス液である混合溶媒がシクロベ 中サインを5重量の以上40重量の以下の量で含有する。30 版材料などの光記録体はその機械的強度などの優れた特 ことを特徴とする請求項4に記載の感光性サリイミト前。 駆体を用いて基板上にパターン化されたポリイミト樹脂 被膜を形成させる方法。

【発明の詳細な説明】

100611

【産業上の利用分野】本発明は、中導体製造工業。マイ グロエンフトロエクタ江業、写真製版、ボログラムろい 一世一記録を含むイメートング分野などにおして、保護 膜、絶縁膜、層間絶縁膜、『ソジイン・ジョン膜、記録エ レイント 製版材料なビビー感光性基を有する化分物で、40 解像度および機膜特代において優れ機造の発生を確実に ポープとと前駆体を支流して得るする光架橋性重合体組 成物から製造するための方法に関する。更に詳細には、 上記した光架橋性重合体組成物を基板上に施して得りれ る被膜を像様露光し、未露光部を除去することによって 所定のバターンを基板上に得るための方法に関する。

[35 02]

【従来の技術】近年、半導体製造工業およびコイコロエ レクトロニクス工業において、耐熱性が高くたつ電気的。 および機械的特性にすぐれたポーインを材脂質の分子構 造中に複素環菌を有する樹脂が集積素子の絶縁膜として、50~【0007】そこでこの芳香族無化水素化合物に代わる

やパッシャーション膜として、また高空度実装基板の層 間絶縁膜として用いられてきている。

【ひゃじ3】この樹脂で絶縁膜を形成らせる場合におい て、この絶縁膜の下層となった金属または導電体と他の 電子掛子または装置との間に回路を形式させる必要が生 しゃん。またこに樹脂で層間絶縁膜を形成させる場合に おいても上下層に間に導電路を設けて導通を取ることが 必要となる場合が多く、樹脂膜にピアナー」を設け、こ のヒアナー(を介して上下層を導電体で接続することに 七〇加工性にすぐれた感光性ポリイミト前駆体組成物を 用いても成させ、バターン形成法によって絶縁膜または 層間絶縁膜を所望のバターン化された形状のものとする ことが行われるようになってきた。

【リリリ4】上記した感光性ポリイミト前類体組成物を 用いるパターン形成法は例えば次のような工程で行われ

②塗布:ポドイミト前駆体組成物ワニアを基板上に塗布。 する。

20重量に以下の量で含有することを特徴とする請求項 20 ♥ハーク・上記組成物のエマ中の溶剤を蒸発させて、強 膜を形成する。

◎露光:紫外線露光機上所定のフォトマスクを用いて露

●現像:現像液で未露光部を溶解除去しり、区液で洗浄 してパター、を得る。

◎キュアー、加熱することによってポッセミト樹脂に転 化させる。

【9005】また、写真製版やイメーシュ門分野におい で、感光性ポリイミト前駆体組成物を用いて得られる製 性によって注目されるようになった。そしてこのような 感光性ポリイミト前駆体の塗膜に像様露光を行い。 未露 光部を現像液で溶解除去する場合の現像液としては例え ばいーメデル・2 - ピロリドン。 マープチロラクトン チェレンやアルコール類および水の混合溶液などが用い 总数下口是。

10 0 0 1 6 1

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポーイ ミド前駆体を用いずとイミトパターンを形成する場合、 防止するとともに現像しりいス液としての消費コストを 考慮してコー・チルーコーピコートン、デュブチコラク 1.等のプライスと前駆体の良溶媒と声音辞析化地景、 アルコール。エステル類等の貧溶媒との遺伝溶媒が現像 液や、シア液として芯く使用されている。同時に環境保 護立びにた本への影響を考慮した各種基準。規則が拡張 され、その結果として芳香構成何水素并の化合物が近年 規制対象となりつつあり、山世のような規像液やリンス 液として使用出来ない場合が予想される。

貧密媒であって芳香族美化水素系化合物を使用したとは、 援同様の解像変わよび残薬特性等の現像能力を呈し、ポー こくミトプター、形成の一直の工程において芳香族表化。 水毒系化合物を使用時と同じ工程制御(例えば現像時間) 等との下で現像液として使用できる溶媒が水められては、 る。ここでロスト上の利声から広く使用されている芳香 族衆化九素系化合物と比べ者ることなくまた優れるもの。 でなく同等の特性が得られることは、前述したポリイミ! と前駆体組式物を塗布することから始まり、キュアーし 程を実施する製造ラインを変更するを要せずそれによっ て工程全体の生産性を維持出来る上で非常に重要であ ₹.

【りょう8】解像度が優れておりそして未露光部の残留 がないように上記方法でパターン化されたポリイミト膜 を得ようとする場合、現像時間が極端に長くなり、工程 管理あよび出産性の点で好ましいものではなかった。こ の欠点を解決するため上記の組成物ワニスのベーク時間。 を短くしたり、バーク温度を下げることなどによって現 短縮されるものの一方では解像度が低下し未露光部が完 全に除去することができなくなり、そしてまた膜の底部 が削られるアンダーカットが起こるという別の問題が発 生する。従ってこのような問題の生じない現像方法の解 明が求められている。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】本発明者らは上述のよう

- なた夫技行の問題点を解決するために発意研究を重ねた - 結果、感光性ポーパミド前駆体組成功を基板上に貼して 得られる被漢に像様露光を行い、これを現像する場合に 現象時間を拒縮し同時に高い解象変で未露光部の残留も ない。ターン形式を行うことのできる現像液を開発して 本発明を完成した。すなわち本発明は、芳香族モトラカ ルボン酸またはそのモルもしくはジ酸無水坑と芳香族ジ アミンとから誘導されるポリイミド前駆体を感光性基を 有する化合物で変式して得られる光架構性重合体組成物 てポリイミド樹脂からなるパターンを形成する一連のエージーを用意し、これを基板上に適用して被膜を形成させ、こ の被漠を像様に露光して露光部分を硬化させ、未露光部 分を現像版で溶解して除去し、残留した露光部分の被膜 を加熱してポリイミド樹脂に転化させることにより基板 上にパターン化されたポリイミド樹脂被膜を形成させる 方法において、現像液として3-メチルー3=プロパノ 一ルを10重量8以上80重量8以下の置で含有する混 企溶媒を使用することを特徴とするものである。

【3310】本発明による上記した現像・リンス液を使 用することにより、従来使用されていた芳香族炭化水素 像時間を短縮することも試みられているが、現像時間は「20」化合物を含む現像・リンス液と同等またはそれ以上の現 像能力を呈し、しかも高い解像度と残膜率で未露光部の 残留がなく、芳香族炭化水素化合物使用時と工程制御を 変える必要がなく、すなわち上記パターン形成の為の設 備を変更することがない。

> 【0011】本発明で用いられる光架橋性重合体組成物 は、次の一般式/1/

「武中、民 は少なくとも3個の炭素原子を含有する4 価の基、R<sup>1</sup>は少なくとも2個の炭素原子を含有する2 価の基、玉1、玉1、玉1および玉1はいずれも炭素原子数。 1~11の1価の脂肪族の基、1価の環状脂肪族の基、 芳香族の基と脂肪族の基が結合した1価の基 これらの 40 【他8】 基がにロゲン原子に二トロ基にアミノ基にシアノ基にメ

トキシ基、アセトキシ基などで置換された基または水素 原子であり、これら4個のRは同じでもよく、異なって いてもよいく

【6012】R の具体例としては、例えば

【0013】R'の具体例としては、

nは1または2以上のポニアミト酸の繰り返し単位を表 す」で示される芳香族テトラカリザン酸またはその酸一 無水物もしては酸二無水物と芳香族シアミンとから誘導 されるポリイミト前駆体すなわちポリアミト酸を感光性 基を有する化合物で促成して得られたものである。

【0 0 1 4】 R'、 R'、 R' および R' の具体例として  $G: \cap H_1 = \cup \cap GH_2 \cap GH_3 \cap$  $_{f i}$  (CH,  $_{f i}$  +  $_{f i}$  CH, CH, CH, CH,  $_{f i}$  +  $_{f i}$  C  $H_1(C|H_1)_{i,j} = C|H_1(C|H_1)_{i,j} = C|H_1(C|H_1)_{i,j}$ 日。こっなどかまげられる。

【リン15】上記したポリアミと酸の製造に用いられる 芳香族子トラカルボン酸に無水物の具体例としては、 ピ ロマニット酸二無水物 FMDA[ 3,4.3 ] 4 ラベンプフェブンデトラカです。酸二無水物(BITD) A)、1,4.5,6ーナフタレンテトラカーナン酸の無 が物、 2、3、6、7 ーナコタレン デトラカル 寸)酸 二無 が物、1、2、5,6ーナフタン。チトラカルザン酸二無 九物、は、3~、4、4~~シフェニルデトラカルナ、酸 四無水物、2、2~ 3、3 ~- 1 フェニュナトラカミナ 2酸 12無水物に2,3,3~,4~モシフェニルデトラガ フェニルンプロバンに無かれ (1 2 - ビア (4 - 3) 4 - ジカルボキシフェノキ。 フェニル ご プロパン 1無 キシンフェニルシプロパンコ無さ物、ヒス 3,4 -> カルボキシフェニルにスルサン二無水物、ヒス(3.4 一分カルボキシガミニルにエーモル二無水物、ビス

小畑公蔵工無水物、2,2~ヒア、3 4~1 カルナギン 水和、2,2-ピス(4-)2 3-ミナコサキシティア

(3) 4 ージカルボキシフェニル メタン二無が物およ

物、シフェニシチオエーデルテトラカルオン酸二無水 物、およびジフェニルマルボンデトラカルボン酸二無水 物、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0016】また、上記したポリアミド酸の製造に用い られるもう一方の成分の芳香族シアミンの具体例として は、m-またはp-フェニレンシアミン 4,41-ま ti(3,3) = irsin 1 + irsiは3,3~-シアミノジフェニルメタン、4,4 ーまた  $_{1}$  ー、 $_{2}$   $_{3}$   $_{4}$   $_{1}$   $_{2}$   $_{3}$   $_{4}$   $_{5}$   $_{7$ たは3,3 ーチオシアニリン、ビスー [4ーアミノブ エニルンピア・トリアルオロメチルに イタンに 4,4% ーミアミアベンプフェニレー 1.3ーシアミノナフタレ こいピアー(4ーアミ(アエニルレーシメチルンラン、 ビスー・4ーアミ (マェニル・ージエデル) ラン、ビス - 4ーアミイフェニュ・ーシフェニスシラン ヒマー [4ーアミノフェニコキシャーシメチルシラン ヒマー 4ーアミ 1 フェニル) ーニチリホスフィンオキサイ トンロー ピマー(4ーマミノフェニキ) ニコーメチ |40| NFELL NEEDED |4-7| REPLY |-10|ーフェニルアミンに4,4~ーイチンンピスートローク ロロアエリン しょ、41 と メデンジビスー (3-4年 ルアコ コー - 4、4~~(折しりビスト)2~エチル アニシント しょい4 ニューステレン ピスー (2 ニメトキシ アニリン) 11.5 ー・チン・ビスー 2 - アミノフ エノールだしょ、4~ ーメデレン ピスー (2 - メデルア エリンパに4 4年-オキ、ビスー(3-メトキシアニ トンルには、4、4、日本中シピストイガーカロコアニザ リント 5.5 - オキシピスー(2-アミノブモノー) びペコンシー3.4~9.10~チャラカンボン酸二無水~ 81~ルル、4.4~~チオピス~(2~メチルアエリン)。

4 4 一チオピアー コーストキシアニ コーレギン 4. - チオピアー・ミーカロロアニッシーに 4:4. − 1 ついボニッピスートを一メチンアニジント 4.4 -カンボニルビスードミーエトキシアニリンドに 4:4: ースルボエリビスト ミーフロロアニーシーに 5.5% ーマンボニンピアー コーアミノフェノーン いるい 3~-ジャチルー4.4~-ジアミノベンプフェノン 3.31 -ジメトキシー4.41 -ジアミノベンバフェノ ン、3、3~-ジナロロー4、4~-ジアミノバンジフェ アン、4、4~-オキシジアニリン、4、4~-イリプロ、12.基板への適用にために角秆されて粘度を低下させられ、 ピッテンドアニッン、3,3~ - ジクロロベンチシン 3、31 ージメデルペンデジン、3 5 ー・ジェーキュベ シチジン、3 3 ージカルボキシベンチジン、シアミ フトルエン、4,41 -メチレンビス- (3-カルボギ シアエト」がおよびこのものの種々のエステル類。8~ アミノーエー(4ーアミノフェニル)ー1:3 ヨートリ スチルド、ダンおよびドーアミノーショ(4~-アミノ フェフールショ1、3、8~トリメチルインダン、並びに これらの混合物が挙げられる。

化合物での変式はポリイミト前駆体への感光性基を有す。 る化合物の混合によるが、またはポリイミド前駆体の側。 鎖への感光性基の導入によって行われる。ポリイミト前 駆体に混合される感光性基を有する化合物としては感光 性モノマーとして知られている化合物、例えばトリメチ ロールプロパントリアクリレート、トリスチロールプロ パンカ ド・タフェレート、ボリエチレコ グリコーレジア カフレー・、ポリエチレングリコールジメタカリシー。 ト、ロ,N=シメチルアミノエチルメタクリレート等の プト化合物、フェニルスルボニルマレイミト等のマレイ ミド類、ドタケテル酸エチルイソシアネート等のイソン アネート類等が掌げられる。これらの感光性モノマーは ポリイスド前駆体中に(101重量な~100重量%を 量で混合される。

【3)13】またずりとまり前駆体の側鎖へ導入される。 恋光性甚としては、炭素+炭素二重結合を有する基づ代 表的で、ビニル基、アプル基、アクリル基、メタクリン 葢、シンナミル基、マンイミド基等を有する基が挙げる れるが、これらに限定されない。そしてこれらの感光生。紅し 萎はエステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウンダ 少結合 尿素培含などの化学結合を含してポートミド前 駆体の側鎖中に導入されるが、または芳香核に直接的に 導入されてポリイミト前駆体に感光性を付与する。本発 明の感光性ポッイミド前駆体は、前記したデトラカルボ 少酸三無水抗治はひ芳香族ジアミンを有機極性溶媒溶液。 中で、花弁下で、重報合きせることによって製造され、

【1~1~】この重複合気でで使用し得る有機極性溶媒。 といては、色色はは、はらどは声しせいムマミと、ほう

 $N_{+}$  -  $\emptyset$  =  $\emptyset$  ,  $\sigma$  $(\mathcal{T} \otimes \mathcal{N}) = (\mathcal{N}, N + \emptyset) = \mathcal{T} \otimes \mathcal{T} \otimes \mathcal{T} \otimes \mathcal{T} \otimes \mathcal{N}$  ,  $(\mathcal{N}, N + \emptyset) \otimes \mathcal{T}$ 1.メトニンアセトアミド、ガーメデジカブコラクタム ジメチリスンボキシド、パーメチルトミーピロッドン ジスチンスンボーンスキザメチンボスボアミドーティラ メチリスしポントNHTセチリー3+ピコドドン等を挙 げることができる。これらの客葉は、単独でも、2種学 上の組み合わせでも使用し得る。このようにして調製さ |利た光架構性重白体組成物は好ましては溶媒に溶解され る。この際便用される溶媒としては11,10~~ジメチル カルムマミド、ロ.N´ージメデルアセトアミドニャー ブチロラフトレ、ローメチルピロリ・シなどが挙げられ るだこれらに限定されない。

【 0000】落城で希釈された光架橋性重台体組成物は 次にで基板上へ適用される。この基柢上への適用法とし では、スピンコーター、ロールコーダー等が代表的であ り、基板としてはシリコンでエバー、エリコムにヒ素ウ ェニー、カラス、セラミックス、銅利またはそれら基板 【3・13】 エスずりイミト前駆けり燃光性基を有する。20 上に素子を構成した基板が付表例として挙げられる。 このようにして基板上に適用された光架構性重合体組成 物で塗膜は次いで乾燥団程に付される。この乾燥工程で は循環式オープレ、ホットプレート、赤外線加熱器によ るパークが一般的であるが、これらに限定されない。今 一次温度は好ましては50~130~が良い。乾燥時間 は膜厚によって異なるが3分~15時間である。乾燥後 の膜厚は好ましては1~50cmであるか、この膜厚に 競定されるものではない。

【り001】このようにして基板上に適用され、乾燥さ メタンマタリレート類、チオダリコール酸等のメルカー 30 れた光架棒性重合体組成物の塗膜は抗りて像様露光に付 される。露光の方法としては、通常のフォトレジストエ 程に用いる紫外線露光機によりフォトマスクを通じて崇 外線を照射する方法がとられる。露光時間は光架橋性重 台体 添加剤の種類、量および露光機の光強度等によっ で異なるが、一般的には1秒~1時間の間で最適な時間 が設定される。露光後に更に熱処理を行う場合もある。 ガーラのときの熱処理温度は40~180℃、時間は1 称~1時間が良い。その際の加熱方法はケーク方法と同 様に循環式オーブレ、オットプレート、赤外線四熱器な 三が用いられる。

> 【3000~】次にでこの修模霧光後の塗膜は現象工程に 付される。現像は像様露光によって硬化され溶媒に不溶 生となった部分が基板上に残り、未露光で溶媒に可溶性 の部分を容媒で溶解して除去することによって行われ、 る。 本発明ではこの現像のために使用する溶媒 しずなわ も現像液としては該重合体の取溶媒単独にあるいは良溶 - 城と貧彦城を組み合わせた昆台海峡でに対して - 貧海鉄 としてローメデリーミープログバールを加えたものを使 用することを特徴とするものできる。ルーメディーシー プログラー、を加えることには、ポープミト前駆体を視

像する速度が増加し、未露光部の残りの少ないか少なべ 且つ解像度が改善されたパター、用成を行うことができ

【10003】良海媒としてはN,N ーンメチルボルコ アミト、N,ドニージメチルアセトアミド、シカロペン タブしょうグログキャブし、ローメデルピロットし ニブチロラクトン、シメチルスルブキシト、ハキサメデ D-01 ) 酸トリアミト、アセトニトリル、デトラヒトロア うじ等が挙げられるが、該重合体を溶解するものでまれ ばこれらに限定されない。また、これらは単独でまたは、10。 ご種類以上の混合物としても用いられる。貧溶媒として は、メタフース、エタフール、イソプロピルアルコー。 は、水、トルエン、牛がしょ、エチルとンゼン、イソゴ ロビルとしせ、川下セト)、メチルエチルケト)、メデ カセロッルフ、エチルセロッルブ、イップロピルセロッ ルブ、カープロピルアルコール、イソフチルアルコール 等が挙げられるが、これらに限定されない。またこれら は単独でまたはご種類以上の混合物としても用いられ

【60024】本発明で用いる現像液の混合溶媒は、貧溶 20 媒としての2~メチキャミープロパノールと良溶媒単 独、あるいは良溶媒と貧溶媒との混合液とを混合したも のであって、この場合良治媒としては、上記溶媒を選択 して使用するものであるが、パター:加工性、現像速度 等を考慮に入れるヒィーフチロラクトンが好ましい。混 台箔媒中、2・メチミー2=プロパソールは10~80 重量%の範囲の量で用いられるが、該重合体の種類、活 加剤の種類、あるいは良溶剤と貧溶剤との混合比によっ て最適な量を選べばより。本発明では、このような現像 液を用いることにより現像速度を大きくすることができ き、安定的に解像度の高いパターン化されたポリイミト 樹脂破膜を形成させることができる。しかしながら、用 4.られることメチルービープロパノールは融点が約25 ♡と高い凝固点をもつために、混合溶媒とした場合でも 低温においてはビーメチル・ビープロパイー方の凝固。 分離の可能性がある。そこで、3-4千八~2~プロバ 一型の凝固、分離を防ぐためにもって口が17ール、イ とプロスプールにもってタプールにオソプタフールのい ずれかあるいはそれるこ組み合わせをこっこり重量との。 外では、現像液体素のパターに加工性が損なわれること になる。

【しらじる】現像方法はスプレー現像、ディップ現像、 超音波現像、バトル現像が挙げられる。現像されパター ン化されたポリイミト前駆体の塗膜は、現像液および溶 解したポリイミド前駆体を取り除っために直ちにし、ス 液で洗浄される。トレス液としてはアセトレ、メチルエ チルケトン、ドチリセコッルブ、エチルセコッルブ、メ タフェル、エタテール、nープロピルアルコール、a \*\* プロピルアルコール、トルエン、キシレン、エチルベン(50)

ゼ. . 水、1-メトキシー2-プロバノール等が挙げら れるが、これらく限定されない。またこれらは単独でま たは2種類以上に混合物としても用いられる。

【りゅこ6】本角田においては、リンス液としても良溶 媒であるシグロイギサイ、を5~40重量な含有する混 台溶媒を使用し、シウロベキサインを引重量に未満含む りして液を用いて洗浄した場合、パターシのエッジ部分 において基板と形式されたポリイミト樹脂被膜との間に はかれが生じる問題が生じ、40重量に以上の良容媒で |あるシリコリキサーンを含有する混合溶媒を用いてり) アー洗净) した場合にポリイミト樹脂被膜内に形成され たパターンの断面にぬかみが生しる問題がある。リンス 液としてシアログキサインと混合される他の溶媒とし て、現像工程において現像液と組み合わされて使用され ること並びに現像液の溶解パラメータ(例えば、下記の SMAししの式で表わされる凝集エネルキー出度すを用 いて表わせれる、特に2=メチル~2~プロパノーでは 溶解性に類似した溶解性を呈すことが望まれ、したから て、イツフタノールを用いることが好ましい。

#### [0027]

【発明の効果】本発明の方法を用いて光架橋性重合体組 成物をパターン形成することにより、従来、そのコフト 効率から広く使用されていたが、今後環境保護の目的が ら使用規制を受ける芳香族炭化水素の貧溶媒に代わって 奥密棋との混合物の現像液としてデカイミド・パター! 形成法に使用することができ、そのとき芳香族炭化水素 以上の解像度、現像速度ならびにグラック、膨端、ある いは基板からのはかれのない。更には主義光部の残り被 膜室を減少させたずりイミト被膜感光性プロイミト前駆 30 体パター、を形成することができる。他に本発明および その効果を実施例により説明するが、本発明はこの実施 例によって限定的に解釈されるものではない。

【0003】ポリイミド前駆体製造例

2,2-ヒスト3,4-シカシオキシアビエルリハキサブ 小寸ロプロパンに無火物とは、4~=オキシジアエリン の混合物の電量比がNPYチリーミッピロリトンに対し でもりなっするとになるようにパーメチャーミーピロス トンに混合した後、38回において複雑し重合を完了さ せてポッアミック酸重合物を得た。ここで、前記酸無水 範囲で混合するのが望まりた。こんどの重量的の範囲は、40、物に対する前記(アミノのモリカは) 8~1 とどの範 囲であり、望ましくはり、98か好ましい、得られたず。 リアミング製重台物に、モン北でリ 1~1 りの範囲に なるよう 17ードチンジエネットレアミンジィネスペい 一つを混合し、よるだにおいて獲得した。さらに得りれ た混合物に、4.4~- (3 エチルアミン) ベンソフェ プレ(1.5%、2=メルカフトへよりキサゾール2%) ビス (2・オルドートロロフェニュー4、5 =シフェニ ルレイミブゾールと、そ、それぞれポリアミック酸塩合 物に対する重量比において混合し、蒸光性をもったポリ アミック酸前駆体の溶液を得た。

#### [[]] [] [] [] 東西西日

シリコンガビり上にスピンコータを用いて得られた感光。 生ポリイミド前駆体の客液を塗布した。塗布条件は、ご 3.3.3 約4、30秒であった。次にこの塗膜を3503. 分その後10003分の条件でポットプレート出てバー かし、厚み約300mのボーイミド前駆体の塗薬を得っ た。この膜に、5~000mmのラインアントスペース。 が印制されたフォトマスクを密着させ、キャノン社製P こA-301日露光機を用いて、365mmの水銀ランプ。 の1線を使用して、160mi/cmiのエネルギーで露光 12 4重量%、2-メチル-2-プロパノールが27重量 した。露光後ャープチロラクトンポテコ重量を、2ード チルー3ープロパノールが30重量おからなる現像液。 と、イソブタノールが85重量%、シウロベキサノンが、 15重量%からなるリンス液を用いて、ポリイミド前駆。 体塗膜の現像を行いパターンを得た。この時の現像時間 は25秒であり、未露光部におけるポリイミト前駆体の 現像液に対する溶解速度は18mx/sであった。また 露光部における現像前の膜罩に対する現像後の膜厚の割り 台、すなわち残膜率は95%であった。

【0030】実施例2

実施例1と同様に厚み20μmのポリイミド前駆体の進 膜を得た。その後の露光エネルギーは:線で160㎜。 cm<sup>2</sup>であった。N-メチル-2-ピロリドンが50重量

3、 と言く手に言とって言う。一にだると重量したるな る現象液とイバブタバートがでし重量も、シグロルギナ アンが30重量らからなるリンス液を用いて、現像を行 に"ターンを得た。現像時間はじし秒であり、未露光部 |の溶解速度は60時に3にまた残襲率は90%であっ ÷\_ :

#### 【10031】実施例3

実施例12同様に厚み001に加の塗膜を得て、1901が - Zost の主線で露光を行った。マーブチロラクトンが 6. も、コープタノールが3重量おとからなる現像液と、イ ソブタノーシ90重量%、シクロハキサノンが10重量 %からなるリンス液を用いて現像を行いパターンを得 た。現像時間は2.3秒であり、未露光部の溶解速度は1 8.5mg/s、また残漠率は95%であった。

【0032】比較例1~3

|実施例と同様に塗膜を形式し、160畝/ (suf のエネル ギーの「線を使用して露光後、下記のような現像液とり ンス液との組み合わせでスプレー現象、リンスを行いポ 20 サイミド前駆体パターンを形成した。それぞれの場合の 現像時間、未露光部の溶解速度および残膜率は表1に示 す通りであった。

[0033]

	現像液(重量%)	<u>りンス液(重量%)</u>
比較例:	テープチロラクトン/ 2-メチルー	イソブタノールバシタロ
	2ープロバノール=:5/85	ヘキサフショ 8 5 どこぎ
2	ァープチロラクトン/ 2 - メチルー	イソブタノールアンタコ
	3ープロパノール≕ + 6 / 1 0	ヘキサノン=チョノ30
3	テーブチロラクトン/3-メチルー	イソブタノールアシクロ
	2 ープロパノールイェーブタノール	ヘキサノン=90パミロ
	= 60 / 15 / 25	

以上の実施例、比較例の条件および結果をまとめて表1 に示す。

[0034] 【表1】

	膜厚 (un)	<b>残膜率</b> (%)	露光エネルギー (mJ/cm²)	現像方法	到 <b>俊</b>
実施例1	20	95	160	スプレー	$\gamma$ - ブチロラクトン/2 - メチルー2ープロバノール = 70/30
2	20	96	160	スプレー	N-メチルー2-ピロリド ン/2-メチルー2ープロ バノール=50/50
3	20	95	160	スプレー	- $\tau$ -ブチロラクトン/2-メチル-2-プロパノール/ $n$ -ブタノール=64/27/9
比較例1	20	98	160	スプレー	- $\gamma$ -ブチロラクトン/2- メチルー2-プロパノール = $15/85$
2	20	93	160	スプレー	- $\gamma$ -ブチロラクトン/2-メチル-2-プロパノール = 9 0/10
3	20	95	169	スプレー	- $\gamma$ -ブチロラクトン/2-メチルー2-ブロパノール /n-ブタノール =60/15/25
	-	複速度 ng/s)	•	ラック	<u>ベーク条件</u>
実施例1		18		なし	85℃/3分および120℃/3分
2		20	良好	なし	85℃/3分および120℃/3分
3		18.5	良好	なし	85℃/3分および120℃/3分
比較例1		9	不良	有	85℃/3分および120℃/3分

フロントページの続き

 (51) In t. Cl. 6
 識別記号
 庁内整理番号
 F I
 技術表示箇所

 21/312
 B 7352-4M
 H01L 21/30
 569
 E

2 22.5 不良 なし 85℃/3分および120℃/3分 3 18.5 不良 なし 85℃/3分および120℃/3分